

POLYOLEFIN RESIN POROUS FILM

Patent Number: JP2002338721
Publication date: 2002-11-27
Inventor(s): AKASHI KAZUO; KAWAZOE SHINYA
Applicant(s): ASAHI KASEI CORP
Requested Patent: ☐ JP2002338721
Application Number: JP20010145830 20010516
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J9/00; B29C47/40; B29C55/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous film composed of a high molecular weight polyolefin hard to extrusion-mold, and a manufacturing method thereof.

SOLUTION: The porous polyolefin film is obtained using a non-reactive gas by melt-kneading by a twin-screw extruder a resin composition comprising a polyolefin having a viscosity-average molecular weight of at least 200,000 with a non-reactive gas, extruding the obtained polyolefin resin composition containing the non-reactive gas, cooling and solidifying the extruded polyolefin resin and stretching the cooled and solidified polyolefin resin. The manufacturing method of the porous polyolefin film is also provided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338721

(P2002-338721A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A 4 F 0 7 4
B 2 9 C 47/40		B 2 9 C 47/40	Z 4 F 2 0 7
55/00		55/00	4 F 2 1 0
// B 2 9 K 23: 00		B 2 9 K 23: 00	
105: 04		105: 04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-145830(P2001-145830)	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成13年5月16日(2001. 5. 16)	(72) 発明者	明石 和男 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成株式会社内
		(72) 発明者	河添 慎也 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成株式会社内
		(74) 代理人	100108693 弁理士 鳴井 義夫 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂多孔質フィルム

(57) 【要約】

【課題】 押出成形が困難な高分子量ポリオレフィンからなる多孔質フィルムとその製造法を提供する。

【解決手段】 粘度平均分子量が20万以上のポリオレフィンからなる樹脂組成物を、二軸押出機で非反応性ガスと熔融混練し、非反応性ガスを含むポリオレフィン樹脂組成物を押し出し、押し出されたポリオレフィン樹脂を冷却固化し、冷却固化したポリオレフィン樹脂を延伸したことを特徴とする、非反応性ガスを使用したポリオレフィン多孔質フィルムとその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均分子量が20万以上のポリオレフィンからなる樹脂組成物を、二軸押出機で非反応性ガスと熔融混練し、非反応性ガスを含むポリオレフィン樹脂組成物を押し出し、押し出されたポリオレフィン樹脂を冷却固化し、冷却固化したポリオレフィン樹脂を延伸したことを特徴とする、非反応性ガスを使用したポリオレフィン多孔質フィルム。

【請求項2】 粘度平均分子量が20万以上のポリオレフィンからなる樹脂組成物を、二軸押出機で非反応性ガスと熔融混練し、非反応性ガスを含むポリオレフィン樹脂組成物を押し出し、押し出されたポリオレフィン樹脂を冷却固化し、冷却固化したポリオレフィン樹脂を延伸することを特徴とする、非反応性ガスを使用したポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法。

【請求項3】 押出機が同方向回転二軸押出機であることを特徴とする請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 延伸がフラット延伸である請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】 延伸がチューブラー延伸である請求項3に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池セパレーターやフィルターなどの用途に適したポリオレフィン多孔質フィルム及びその製造方法に関するものであり、特に高分子量ポリオレフィンなどの押出成形が困難な成形材料の多孔質フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン多孔質フィルムは、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜等として用いられている。従来、ポリオレフィン多孔質フィルムの製法としては、(1)微粉体などの孔形成剤をポリオレフィン樹脂に混合して膜を形成した後に孔形成剤を抽出する方法や、(2)ポリオレフィン樹脂を熔融成形して得られた膜を熱処理により結晶化させた後延伸して開孔する方法や、(3)ポリオレフィン樹脂に可塑剤を混合して膜を成形したあとに可塑剤を抽出する方法が知られている。最近、機器の小型化及び性能向上をはかるために、より薄く高強度な膜が求められており、ポリオレフィン多孔質フィルムの強度を高めるために、高分子量ポリオレフィン樹脂を用いることが提案されている。しかし、高分子量ポリオレフィン樹脂は、熔融粘度が極めて大きいために単体での押出成形が困難であり、上記

(1)や(2)の方法では分子量が小さい通常のポリオレフィン樹脂が使用されている。

【0003】このため従来より、高分子量ポリオレフィン樹脂を用いた多孔質フィルムの製造は、高分子量ポリオレフィン樹脂に可塑剤を混合して成形することによって高分子量ポリオレフィン樹脂の成形を容易にし、成形

された高分子量ポリオレフィン樹脂フィルムから可塑剤を抽出することによって多孔化させるという、上記方法(3)を高分子量ポリオレフィン樹脂に応用した方法で行われている。例えば、特公平5-54495号公報では、高分子量ポリエチレンをノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、パラフィン油などの脂肪族または環式炭化水素あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などの溶媒に加熱溶解してシートを成形した後、溶媒を除去することにより高分子量ポリエチレン多孔質フィルムを得る方法が提案されている。また、特公平6-2841号公報では、高分子量ポリエチレンに、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類などの脂肪族化合物や脂環式化合物を混合して得られたシートから、この脂肪族化合物や脂環式化合物を抽出して多孔化する方法が提案されている。しかしこの方法(3)では、可塑剤や可塑剤を抽出するための抽出溶媒を大量に使用するため、多量の溶剤を取り扱うための設備的、技術的な負担が大きい。また、高分子量ポリオレフィン樹脂は、可塑剤と混合される事によって融点が低下するとともに粘度が低下するため、高分子量ポリオレフィン樹脂に可塑剤が混合された混合組成物を、高分子量ポリオレフィン樹脂本来の融点以上で延伸しようと試みても、混合組成物は熔融して破れてしまい、高分子量ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度でないと延伸が行えない。高分子量ポリオレフィン樹脂本来の融点より低い温度で延伸されたあとに可塑剤を抽出して多孔化した多孔質フィルムは、高分子量ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度で収縮し始める。このため、電池セパレーターとして用いられた場合に、電池が過充電状態となって温度が上昇したときに、高分子量ポリオレフィン樹脂が熔融して多孔質フィルムの孔が閉塞する前に、多孔質フィルムが収縮してしまい、電池の内部で電極間が短絡してしまう可能性が大きくなってしまう。

【0004】可塑剤を用いる押出成形における上記の問題点を解決する手段として、最近(4)特開平10-237201号公報に見られるような、スクリュウダイを取り付けた単軸押出機を用いて得られた高分子量ポリオレフィン樹脂のインフレーションフィルムを多孔化する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、可塑剤を含まない高分子量ポリオレフィン樹脂を押し出すために、押出機スクリュウの回転運動によって生成される剪断発熱が大きくなり、高分子量ポリオレフィン樹脂の分子が切断されて分子量が低下してしまうという問題が生じる。この問題を避けるためには、単軸押出機のスクリュウやスクリュウダイの回転速度を小さくして、剪断発熱量を小さくする必要がある。このことは、特開平10-237201号公報の実施例において、スクリュウ外径50mmφの単軸押出機を15回転/分と低速で押し出すことが記載されていることから分かる。このように、押出機スクリュウの回転数を小さくして押出

を行うことにより、樹脂は不均一に溶融した状態で押し出されてしまうという問題を生じる、例えば、多孔質フィルムの孔閉塞温度を低くする目的で、高分子量ポリオレフィン樹脂に低分子量ポリオレフィン樹脂を混合した樹脂組成物を押し出す場合に、高分子量ポリオレフィン樹脂の一部が溶融せずに、溶融した樹脂に粒状の固形物として存在するような不均一な状態で押し出されてしまうという問題を生じる。このような不均一な樹脂組成物を高い倍率で延伸することができず、このために延伸された樹脂は強度が低いものとなる。極端に不均一に押し出された場合には、延伸を行うことすら出来ないものになってしまう。

【0005】最近、可塑剤に代わる高分子量ポリオレフィン樹脂の押出成形性を改善する方法として、(5)特開2000-119432号公報に見られるように、常温・常圧で気体状のガスを高分子量ポリオレフィン樹脂に溶解させて単軸押出機で溶融混練する方法が提案されている。ガスによる高分子量ポリオレフィン樹脂の可塑化効果によって、方法(5)の可塑剤を使用せずに高分子量ポリオレフィン樹脂を単軸押出機で押し出す場合と比べて、押出機スクリーを高速で回すことが出来る。可塑剤を使用しない上記方法(5)では、例えば、特開平10-237201号公報に記載されているように、スクリー回転数は15rpmと低速であるのに対して、ガスを溶解させる方法(6)では、例えば、特開2000-119432号公報に記載されているように、粘度平均分子量が230万の高分子量ポリエチレンに炭酸ガスを溶解させることによって、スクリー軸の径が40mmφ、L/Dが30の単軸押出機を、30rpmのスクリー回転数で押し出しを行っている。また、特開2000-119432号公報には、多孔化する方法として単軸押出機先端の金型からガスを含んだ高分子量ポリオレフィンを押出した後、延伸して多孔質フィルムを得る方法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特開2000-119432号公報にみられるような常温・常圧で気体状のガスを超高分子量ポリオレフィン樹脂に溶解させて単軸押出機で溶融混練し、押出機先端の金型からガスを含んだ超高分子量ポリオレフィン樹脂を押し出した後、延伸して多孔質フィルムを得る上記(5)の製造方法では、ガスの可塑化効果によって高分子量ポリオレフィン樹脂の分子量が押出によって大きく低下することは解決されるが、単軸押出機による混練能力では高分子量ポリオレフィン樹脂を均一に溶融混練するまでには至っていない。このため、押し出された高分子量ポリオレフィン樹脂を延伸しようとした場合に、高分子量ポリオレフィン樹脂の分子間の絡み合いが不足するために延伸倍率を大きくできない。このため、上記製法(5)による多孔質フィルムはガスによる発泡で生成した気泡を、延伸によって拡大す

ることが難しく、得られる多孔質フィルムの気孔率は小さいものとなっている。このことは、特開2000-119432号公報の実施例には、押し出されたシートは120℃の温度で4倍だけ延伸され、得られた多孔質フィルムの気孔率は35.6%と小さいことが記載されていることから明らかである。従って、上記(5)の製造法は、低気孔率の発泡体を得る方法としては有用な製造方法ではあっても、電池セパレーターなどとして有用な多孔質フィルムを得る製造方法として適切な方法とは言えない。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、高分子量ポリオレフィン樹脂と非反応性ガスを二軸押出機で溶融混練して押し出すことにより、高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖長を短く切断することなく、均一に混練することができ、押し出された非反応性ガスを含む高分子量ポリオレフィン樹脂は、高い倍率まで延伸が可能となり、気孔率が大きく且つ強度が大きい多孔質フィルムを得ることができることを見だし、本発明をなすに至った。即ち、本発明は、粘度平均分子量が20万以上のポリオレフィンからなる樹脂組成物を、押出機で非反応性ガスと溶融混練して押し出し、押し出されたポリオレフィン樹脂を冷却固化し、冷却固化したポリオレフィン樹脂を延伸したポリオレフィン多孔質フィルムとその製造方法に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明について、以下に製造工程に沿って具体的に説明する。

(1) ポリオレフィン樹脂

本発明に用いるポリオレフィン樹脂としては、成形物の強度を高めるために粘度平均分子量が20万以上のポリオレフィン樹脂が好ましく、エチレン、プロピレン及び α -オレフィン、単独もしくは、二つ以上組み合わせで重合して得られる単独重合体、共重合体、およびブレンド物である。本発明における粘度平均分子量とは、以下の方法で求められる M_v である。粘度平均分子量(M_v)は、溶媒としてデカリンを使用し測定温度135℃にて $[\eta]$ を測定し、次式より計算した。

$$[\eta] = 0.00068 \times M_v^{0.67}$$

ポリオレフィン樹脂には、必要に応じて酸化防止剤、造核剤、無機充填材等の各種添加剤が添加される。また、ポリオレフィン樹脂には、耐熱性や強度などの性能を改良するために、無水マレイン酸などをグラフト化した変性ポリエチレンや変性ポリフェニレンエーテル樹脂やポリアミド樹脂などをブレンドしてもよく、これらの樹脂とポリオレフィン樹脂との均一な混合体を得るために、必要に応じて相溶化剤が添加される。

【0009】(2) ガス

本発明において、ポリオレフィン樹脂を二軸押出機で溶

融押し出しするときにポリオレフィン樹脂に混合するガスとしては、常温常圧では気体状態のガスであって、ポリオレフィンとは反応しないで、ポリオレフィン樹脂に溶解したときに、ポリオレフィン樹脂の粘度を小さくするガスが好ましい。例えば、炭酸ガスや窒素ガスは、安価で安全に取り扱える点で好ましく、これらを単独、あるいは組み合わせて使用しても良い。このうち炭酸ガスは、ポリオレフィン樹脂との溶解度が高く、樹脂の粘度を小さくする効果大きい。

【0010】(3) 押出機

本発明において、ポリオレフィンからなる樹脂組成物と非反応性ガスとを混合するため、ポリオレフィン樹脂を均一に溶解して混練するために、押出機としては二軸押出機が好ましい。二軸押出機には、最上流側に樹脂供給部を設け、下流側にガスの注入部を設ける。ガスの注入はガスボンベから気体状態のガスを直接押出機に注入しても良いが、冷却した液体状態のガスをブランジャーポンプ等を用いて押出機に加圧定量供給するのが好ましい。二軸押出機としては、同方向回転二軸押出機、異方向回転二軸押出機が用いられる。押し出される樹脂がブレンド樹脂の場合やオレフィン性不飽和結合を有する単量体とのポリオレフィン変性物を得る場合には、同方向回転二軸押出機を用いることが好ましい。

【0011】二軸押出機スクリュウの形状は、押出機に注入されたガスが樹脂供給側に漏れ無いようにするために、樹脂の流動に伴って発生する樹脂圧力が、ガスを注入する位置から樹脂供給部に向かって大きくなる様に、逆ねじスクリュウエレメントやニーディングディスクなどを使用することが好ましく、押出機出口に向けて流動する樹脂に非反応性ガスが溶解しやすくなるために、ガス注入位置と押出機出口の中間の位置には、混合機能が大きい切り欠きスクリュウや滞留時間が長いカラーなどを使用することが好ましい。

【0012】(4) ダイ

本発明において二軸押出機の先端に取り付けるダイは、スリットダイ、Tダイ、フィッシュテールダイなどのシートダイや、スパイラルダイやスパイダーダイやマンドレルが回転するスクリュウダイなどのチューブダイが使用できる。押し出された樹脂を延伸する方法が、フラット延伸の場合にはシートダイを、チューブ延伸の場合にはサーキュラーダイを用いることができる。二軸押出機から押し出される高分子量ポリオレフィン樹脂には、可塑化効果を有する非反応性ガスが含まれているため、樹脂の流動に伴ってダイで発生する樹脂圧力はガスを含まない樹脂の場合と比べると小さくなるが、押出機に加わる負荷を小さくするために、押し出される樹脂が接するダイの内表面にフッ素樹脂をコーティングすることや、ダイ内壁面から潤滑油を含浸させることにより、ダイで発生する樹脂圧力を小さくすることができる。このことにより、押し出される樹脂の表面が荒れるシャー

クスキン現象も小さくする効果も得ることができる。

【0013】ダイから押し出される樹脂の発泡状態を調整するために、ダイの温度や圧力を調整することができる。例えばダイの温度が高かったり、圧力が小さい場合には、ダイの内部で発泡が進んで、押し出される樹脂には大きい気泡がふくまれる。気泡が大きすぎると、押し出された樹脂を延伸する場合に多孔質フィルムが破れやすくなるため、ダイの温度と圧力を適宜調整して気泡の大きさを調整することができる。

【0014】(5) 延伸

押し出された樹脂を延伸することによって、気泡を小さくするとともに、薄膜化と分子配向による強度向上を行うことができる。延伸は、フラット延伸とチューブ延伸のいずれか、あるいは組み合わせて行われるが、高い厚み精度や頻繁な延伸倍率の調整が必要な場合にはフラット延伸が、設備コストを小さくする場合にはチューブ延伸が好ましく、適宜延伸方法を選択することができる。フラット延伸の場合は、機械方向と幅方向のいずれか一方だけを延伸する一軸延伸と機械方向と幅方向の両方を延伸する二軸延伸があり、いずれかまたは両方を組み合わせた延伸ができる。二軸延伸には、一方に延伸した後に他の方向に延伸する逐次延伸と、二方向を同時に延伸する同時延伸とがあり、いずれかまたは両方を組み合わせた延伸ができる。

【0015】本発明を実施例に基づいて説明する。実施例における多孔質フィルムの物性評価方法は次の通りである。

(a) 厚み

尾崎製作所製ダイアルゲージPEACOK No. 25を用いて測定した。

(b) 気孔率

厚みと面積からサンプルの体積を求め、重量を測定して、次の式を用いて気孔率を求めた。

$$\text{気孔率}(\%) = (1 - (\text{重量} / \text{樹脂密度}) / \text{体積}) \times 100$$

(c) 突刺強度

カトーテック製圧縮試験機KES-G5に、先端の曲率半径が0.5mmの針をとりつけ、突刺速度2mm/秒で突刺試験を行い、最大突刺荷重を突刺強度(g)とした。

(d) 透気度

JIS P-8117に準拠したガーレー式透気度計を用いて測定した。

【0016】

【実施例1】二軸押出機は、L/D比が3であるシリンダーブロックが15個連結されたシリンダーと直径が30mmであるスクリュウからなる同方向回転二軸押出機を用い、二軸押出機の前端には、ギャポンとスリットの中が100mmで間隙が1mmであるスリットダイを取り付けて用いた。二軸押出機の最上流のシリンダーブ

ロックに設けたフィード口からは、定量フィーダーを用いて粘度平均分子量が100万であるポリエチレン樹脂を1時間あたり5kg供給した。冷凍機を用いて冷却されたエチレングリコールで満たされた槽に沈めた管に、液化炭酸ガスボンベから取り出したガスを通過させたあと、プランジャーポンプで10MPaにガスを加圧して、押出機の最上流から6番目のシリンダーブロックに設けた注入孔から1時間あたり500g注入した。

【0017】二軸押出機のシリンダーの温度は200℃、スリットダイの温度は115℃となるように、シリンダーとスリットダイの電熱ヒーターの電流と冷却水の水量を調節した。二軸押出機のスクリューは1分間あたり300回転の回転速度で回転させ、スリットダイから押し出される樹脂は、水冷のニップローラーで引き取られ板状のサンプルが得られた。押し出されたサンプルの粘度平均分子量を測定したところ99万であった。岩本製作所製二軸延伸機を用いて、このサンプルの同時二軸延伸を行った。延伸速度は10mm/秒であった。延伸温度を120℃から5℃間隔に150℃まで変えて延伸を行い、各々の延伸温度で破膜する直前の最大延伸倍率を求めた。最も延伸倍率が大きい延伸条件は、135℃で縦7倍横7倍であった。この延伸した薄膜は、厚みが14μm、気孔率が47%、透気度が220秒、突刺強度が430gであった。

【0018】

【実施例2】実施例1のスリットダイを、円環状のスリットの外径が10mmで内径が8mmである円筒ダイに取り替えた以外は、実施例1と同じ条件で粘度平均分子量が100万のポリエチレン樹脂を押し出した。円筒ダイのインナーダイに設けた管より圧縮した空気を、管状に押し出された樹脂の内部に送り、チューブラー延伸を行った。管状に押し出された樹脂の外側に、エアーリングを設けて、エアーリングから20℃に調整された空気を吹き出して、管状の樹脂を冷却することにより、チューブラー延伸が一定の位置で開始するように樹脂の温度を調整した。チューブラー延伸された薄膜は、デフレーターロールにより折り畳んで、金属ローラーとゴムローラーのニップロールを通して、引き取った。延伸され折り畳まれた2枚重ねの薄膜の幅は142mmであり、円筒ダイの円環状スリットの外径10mmより、幅方向の延伸倍率は6倍となる。円筒ダイの円環状スリットの面積と押出量とから計算される円筒ダイから押し出される樹脂の線速度とニップローラーの引き取り速度の比から、機械方向の延伸倍率は7倍であった。このチューブラー延伸された薄膜は、厚みが18μm、気孔率が51%、透気度が180秒、突刺強度が470gであった。

【0019】

【実施例3】粘度平均分子量が340万のポリエチレン樹脂と粘度平均分子量が40万のポリエチレン樹脂を4

5重量%対55重量%の比率でブレンドした。このブレンド樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同じ条件で押し出し、同時二軸延伸を行った。140℃で同時二軸延伸を行ったときに、延伸倍率が縦8倍横8倍と最も大きく延伸することができた。この延伸された薄膜は、厚みが21μm、気孔率が45%、透気度が390秒、突刺強度が450gであった。

【0020】

【比較例1】実施例1と同じ二軸押出機を用い、炭酸ガスを注入しないことの他は実施例1と同じ条件で同じポリエチレン樹脂を押し出した。得られた板状のサンプルの粘度平均分子量を測定したところ24万であった。岩本製作所製二軸延伸機を用いて、このサンプルの同時二軸延伸を行ったが、透気性はみられなかった。

【0021】

【比較例2】実施例1で用いたポリエチレン樹脂を、口径40mm、L/D比30の単軸押出機を用いて炭酸ガスと混合して5kg/時間の押出量で押出した。シリンダー温度は200℃、スリットダイ（スリット巾：100mm、スリット間隔：1mm）は115℃に設定して押し出した。炭酸ガスは実施例1と同じ装置を用いて、単軸押出機のシリンダーに設けた注入孔から押出機内に500g/時間の注入量で注入した。スリットダイから押し出された板状のサンプルを冷却固化し、断面を観察したところ、数μmの気泡が多数みられた。押し出された板状サンプルを実施例1と同じ条件（135℃で縦7倍横7倍）で同時二軸延伸したところ膜は破れてしまい、延伸する事ができなかった。

【0022】

【比較例3】比較例2に用いた単軸押出機（200℃）とスリットダイ（115℃）を用いて、実施例3で用いた粘度平均分子量が340万のポリエチレン樹脂と粘度平均分子量が40万のポリエチレン樹脂を45重量%対55重量%の比率でブレンドした原料樹脂を押出成形した。押出量とガス注入量は比較例2と同じ条件で押し出した。押し出された板状サンプルを実施例3と同じ条件（140℃で縦8倍横8倍）で同時二軸延伸を試みたが、延伸が開始すると同時に樹脂がちぎれてしまい、延伸することができなかった。

【0023】

【発明の効果】本発明のポリオレフィン多孔質フィルム及びその製造方法は、高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖長を短く切断することなく、均一に混練することができ、押し出された非反応性ガスを含む高分子量ポリオレフィン樹脂は、高い倍率まで延伸が可能となり、気孔率が大きく且つ強度が大きい多孔質フィルムを得ることが可能なポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
B 2 9 L	7:00	B 2 9 L	7:00
	31:34		31:34
C 0 8 L	23:00	C 0 8 L	23:00

Fターム(参考) 4F074 AA16 AA17 AA24 AA26 AB01
 CA02 CA03 CC02Y DA02
 DA10 DA43 DA49
 4F207 AA03 AA04 AA11 AA12 AG01
 AG20 AH33 KA01 KA17 KF02
 KK13 KL23 KW41
 4F210 AA03 AA04 AA11 AA12 AG01
 AG20 AH33 QA01 QC05 QK01
 QK12